

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 61/02

識別記号

F I
C 0 8 G 61/02

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-29070

(22)出願日 平成10年(1998)1月28日

(31)優先権主張番号 特願平9-29866

(32)優先日 平9(1997)1月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 秋池 利之
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 イーゴリ ロジャンスキイ
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 柴 唯啓
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(74)代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

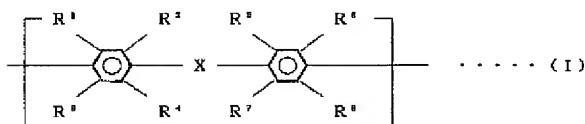
(54)【発明の名称】 フェニレン基含有重合体およびその製造方法

(57)【要約】

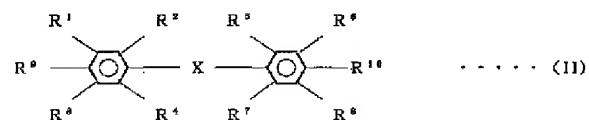
【課題】 耐熱性、低誘電性、透明性、加工性に優れた可溶性樹脂を得ること。

【解決手段】 下記一般式 (II) で表されるフェニレン基含有化合物50モル%以上からなるモノマーを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に重合し、下記一般式 (I) で表される繰り返し構造単位50モル%以上からなり、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～1,000,000であるフェニレン基含有重合体を得る。

【化1】



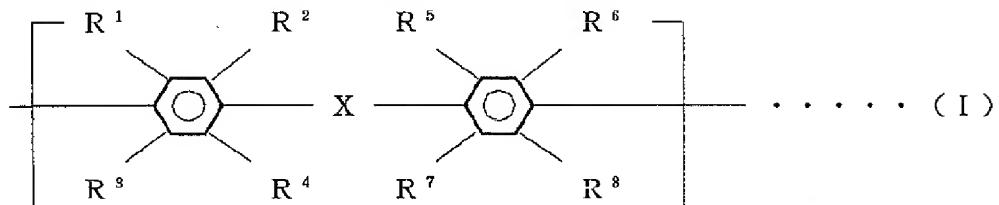
【化2】



〔式中、Xは $-C(YY')-$ （ここで、Y、Y'は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、水素原子もしくはアリール基を示す）で表される基、またはフルオレニレン基を示し、R¹～R⁸は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、またはアリール基、R⁹～R¹⁰はハロゲン原子、または $-OSO_2Z$ （ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す）で表される基である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される繰り返し構造単位50モル%以上からなり、ポリスチレン換算の重



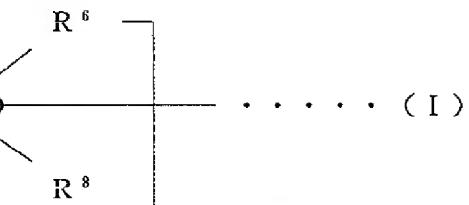
〔式中、Xは $-\text{C}(\text{Y}-\text{Y}')-$ （ここで、Y-Y'は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、水素原子もしくはアリール基を示す）で表される基、またはフルオレニレン基を示し、R¹～R⁸は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、またはアリール基である。〕

【請求項2】 一般式(I)中のXが $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ である繰り返し構造単位50～100モル%からなる請求項1記載のフェニレン基含有重合体。

【請求項3】 一般式(I)中のXが $-\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)-$ である繰り返し構造単位50～100モ

量平均分子量が1,000～1,000,000である、フェニレン基含有重合体。

【化1】

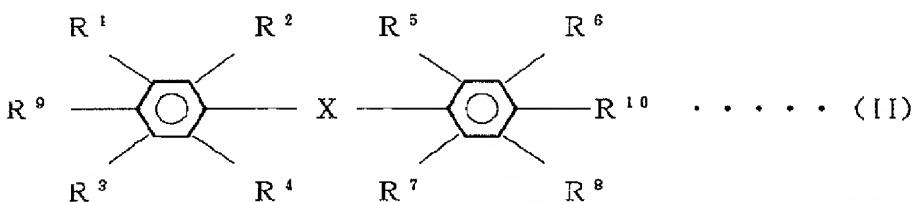


ル%からなる請求項1記載のフェニレン基含有重合体。

【請求項4】 一般式(I)中のXがフルオレニレン基である繰り返し構造単位50～100モル%からなる請求項1記載のフェニレン基含有重合体。

【請求項5】 下記一般式(II)で表されるフェニレン基含有化合物50モル%以上からなるモノマーを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に重合することを特徴とする請求項1記載のフェニレン基含有重合体の製造方法。

【化2】



〔式中、XおよびR¹～R⁸は上記一般式(I)と同様であり、R⁹～R¹⁰は同一または異なり、ハロゲン原子、または $-\text{OSO}_2\text{Z}$ （ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す）で表される基である。〕

【請求項6】 一般式(II)中のXが $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ である請求項5記載のフェニレン基含有重合体の製造方法。

【請求項7】 一般式(II)中のXが $-\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)-$ である請求項5記載のフェニレン基含有重合体の製造方法。

【請求項8】 一般式(II)中のXがフルオレニレン基である請求項5記載のフェニレン基含有重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、低誘電性、加工性に優れ、有機溶剤に可溶性のフェニレン基含有重合体、およびその製造方法に関する。

【0002】

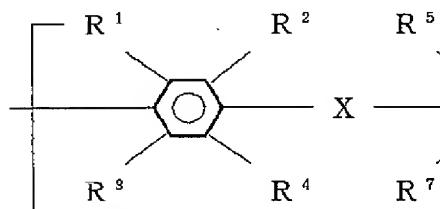
【従来の技術】大規模集積回路(LSI)は、微細加工技術の進歩を反映して、高集積化、多機能化、高性能化をたどっている。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量（以下、それぞれ、「寄生抵抗」、「寄生容

量」ともいう）が増大して、消費電力が増加するだけでなく、遅延時間も増大して、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっている。そのため、寄生抵抗や寄生容量を下げることが求められており、その解決策の一つとして、配線の周辺を層間絶縁膜で被うことにより、寄生容量を下げてデバイスの高速化に対応しようとしている。しかしながら、層間絶縁膜には、実装基板製造時の薄膜形成工程やチップ接続、ピン付けなどの後工程に耐えられる優れた耐熱性を有することが必要である。

【0003】この高耐熱性の有機材料として、ポリイミドが広く知られているが、極性の高いイミド基を含むため、低誘電性、低吸水性の面では、満足なものは得られていない。一方、極性基を含まない高耐熱性の有機材料として、ポリフェニレンが知られている。このポリフェニレンは耐熱性に優れるが、有機溶媒可溶性に劣るため、一般に側鎖を導入することが行われている。このようなポリフェニレンとしては、例えばUSP5214044、WO96/28491、EP629217などに記載されているポリマーを挙げることができる。これらのポリマーは、基本的にポリパラフェニレン構造を主としており、一部屈曲性モノマーを共重合するなどしているが、特定の有機溶媒にしか溶けず、加工性の悪いものである。また、多くの側鎖は、極性基やアルキル基であ

るため、耐熱性、低誘電性を充分満たしてはいない。また、これらのポリマーは、パラジクロロベンゼン誘導体などの芳香族ジクロロ化合物を原料として製造するものが主である。このような芳香族ジクロロ化合物から、耐熱、低誘電材料を製造すべく、フルオロアルキル基あるいはアリール基を側鎖に導入しようとすると、合成が煩雑となり、モノマーを安定的に確保できなかつたり、側鎖の立体障害により重合度が充分に上がらないなどの不都合がある。このように、耐熱性、低誘電性、加工性を充分に満たし、さらに、安価なプロセスで製造できるポリフェニレンはこれまでに見いだされていない。

【0004】



【0007】〔式中、Xは $-C(YY')-$ （ここで、Y～Y'は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、水素原子もしくはアリール基を示す）で表される基、またはフルオレニレン基（フルオレンの9位の炭素原子に結合している2個の水素原子を除いてできる2価基）を示し、R¹～R⁸は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、またはアリール基である。〕

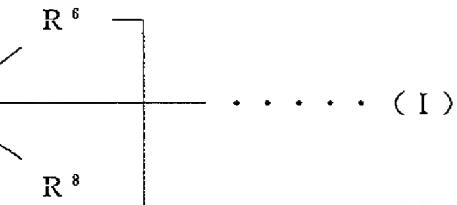
【発明が解決しようとする課題】本発明は、主鎖に屈曲基を導入することにより、耐熱性、低誘電性、加工性、および透明性に優れた可溶性樹脂を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式（I）で表される繰り返し構造単位50モル%以上からなり、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～1,000,000である、フェニレン基含有重合体を提供するものである。

【0006】

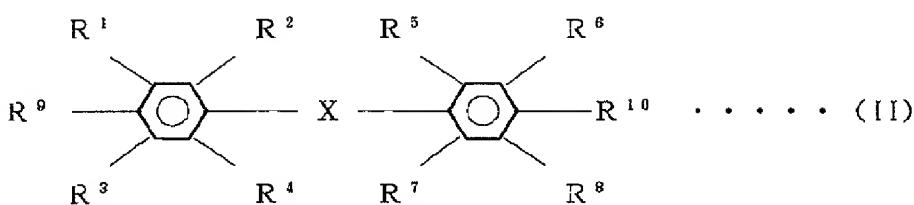
【化3】



【0008】また、本発明は、下記一般式（II）で表されるフェニレン基含有化合物50モル%以上からなるモノマーを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に重合することを特徴とする上記フェニレン基含有重合体の製造方法を提供するものである。

【0009】

【化4】



【0010】〔式中、XおよびR¹～R⁸は上記一般式（I）と同様であり、R⁹～R¹⁰は同一または異なり、ハロゲン原子、または $-OSO_2Z$ （ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す）で表される基である。〕

ここで、上記一般式（I）または（II）において、Xは、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)(C_6H_5)-$ 、またはフルオレニレン基であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のフェニレン基含有重合体は、上記一般式（I）で表される繰り返し構造単位50モル%以上からなる。ここで、上記一般式（I）で表される繰り返し構造単位の $-C(YY')-$ のY～Y'のうち、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが、またアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。また、上記一般式（I）中のR¹～R⁸のうち、ハロゲン原子として

は、フッ素原子などが、アルキル基としては、メチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが、アリール基としては、プロペニル基などが、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。一般式（I）において、Xとしては、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)(C_6H_5)-$ 、フルオレニレン基、特にフルオレニレン基が好ましい。

【0012】上記一般式（I）で表される繰り返し構造単位を有するフェニレン基含有重合体の具体例としては、ポリ（4,4'-ビフェニレン-2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン）、ポリ（4,4'-ビフェニレンメチレン）、ポリ（4,4'-ビフェニレンジフェニルメチレン）、ポリ（2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニレン-2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン）、ポリ（2,2'-ジプロペニル-4,4'-ビフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン）、ポリ（2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-

ビフェニレン-2, 2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)、ポリ(4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2'-ジブロペニル-4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2'-ジフェニル-4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2, 2'-ジブロペニル-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2, 2'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2, 2', 6, 6'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2, 2'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2', 6, 6'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(4, 4'-ビフェニレンメチレン)、ポリ(2, 2'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンメチレン)、ポリ(2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニレンメチレン)、ポリ(2, 2'-ジブロペニル-4, 4'-ビフェニレン)、ポリ(4, 4'-ビフェニレントリフルオロメチルフェニルメチレン)、ポリ(4, 4'-ビフェニレンフェニルメチレン)などが挙げられる。

【0013】本発明のフェニレン基含有重合体は、上記一般式(I)で表される繰り返し構造単位が50モル%以上、好ましくは80モル%以上、特に好ましくは100モル%からなる。50モル%未満では、低誘電性、耐熱性、加工性、透明性に優れた樹脂とならない。また、本発明のフェニレン基含有重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、1,000~1,000,000、好ましくは1,500~200,000である。1,000未満では、塗膜性が不充分であり、一方、1,000,000を超えると、溶解性が不充分となる。

【0014】本発明のフェニレン基含有重合体は、上記一般式(II)で表されるフェニレン基含有化合物を50モル%以上、好ましくは80モル%以上、特に好ましくは100モル%含むモノマーを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に、重合溶媒中で重合することにより製造される。50モル%未満では、低誘電性、耐熱性、加工性、透明性に優れた樹脂とならない。ここで、上記一般式(II)中、XおよびR¹~R⁸は上記一般式(I)と同様であり、R⁹~R¹⁰は同一または異なり、ハロゲン原子、または-O-SO₂Z(ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す)で表される基である。一般式(II)において、Xとして

は、-C(CF₃)₂-、-C(CF₃)(C₆H₅)-、フルオレニレン基が好ましく、R⁹~R¹⁰としては、-OSO₂Zで表される基が好ましい。上記一般式(II)中、R⁹~R¹⁰のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、一般式(II)中、-OSO₂Z中のZを構成する、アルキル基としてはメチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが、アリール基としてはフェニル基、p-トトリル基などが挙げられる。

【0015】上記一般式(II)で表されるフェニレン基含有化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-メチルスルフルオニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-メチルスルフルオニロキシフェニル)ジフルオロ-4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2', 6, 6'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2, 2'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェニレン-9, 9-フルオレニレン)、ポリ(2, 2', 6, 6'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2, 2'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフルオニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシ-3-メチルフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフルオニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

【0016】また、一般式(II)で表されるフェニレン基含有化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-トトリフルオロメチルスルフルオニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トトリフルオロメチルスルフルオニロキシフェニル)

ートリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

【0019】本発明のフェニレン基含有重合体を製造する際に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属(塩)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビビリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビビリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0020】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2トリフェニルホスフィン、硝酸ニッケル2-トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビビリジン、臭化ニッケル2, 2'-ビビリジン、ヨウ化ニッケル2, 2'-ビビリジン、硝酸ニッケル2, 2'-ビビリジン、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビビリジンが好ましい。

【0021】本発明の触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシ

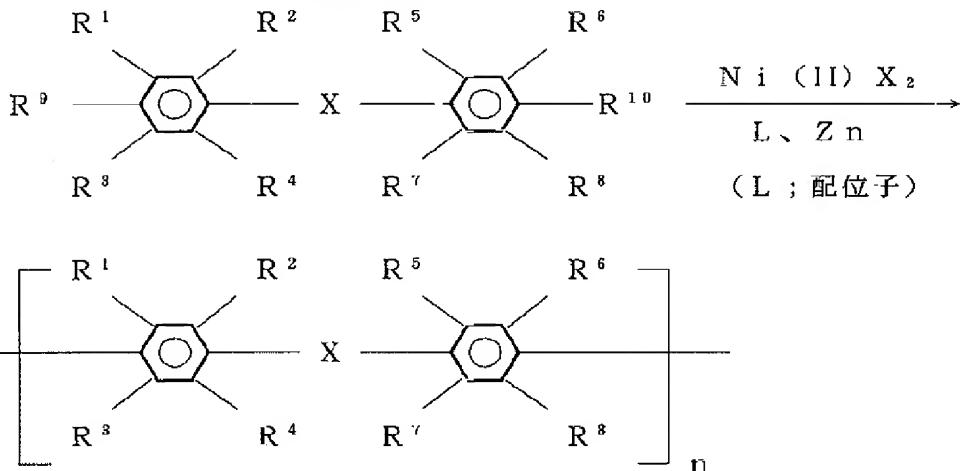
ウムなどを挙げることできるが、亜鉛、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。また、本発明の触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0022】触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記一般式(II)で表される化合物1モルに対し、通常、0. 0001~10モル、好ましくは0. 01~0. 5モルである。0. 0001モル未満では、重合反応が充分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0. 1~100モル、好ましくは1~10モルである。0. 1モル未満では、触媒活性が不充分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式(II)で表される化合物1モルに対し、通常、0. 1~100モル、好ましくは1~10モルである。0. 1モル未満では、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記一般式(II)で表される化合物1モルに対し、通常、0. 001~100モル、好ましくは0. 01~1モルである。0. 001モル未満では、重合速度を上げる効果が不充分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

【0023】本発明で使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、アーブチロラクトン、アーブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、充分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記一般式(II)で表される化合物の濃度は、通常、1~100重量%、好ましくは5~40重

量%である。また、本発明の重合体を重合する際の重合温度は、通常、0~200°C、好ましくは50~80°Cである。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~40時間である。

【0024】上記一般式(II)で表されるフェニレン基含有化合物を用いて、上記一般式(I)で表される繰り



【0026】上記一般式(I)で表される繰り返し構造単位からなる本発明のフェニレン基含有重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、900~675cm⁻¹、1,300~1,000cm⁻¹、1,500~1,400cm⁻¹、3,100~3,000cm⁻¹の吸収により確認でき、これらの組成比は、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトルにより、6.0~8.5ppmのピークから、その構造を確認することができる。

【0027】本発明のフェニレン基含有重合体の用途として、例えば、層間絶縁材料、保護膜、低屈折材料、光導波路材料、反射防止膜、封止材料、液晶配向膜、プリント基板材料、気体透過膜などが挙げられる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0029】重量平均分子量、数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により、ポリスチレン換算で求めた。

¹H-NMR分析

N, N-ジメチルホルムアミド-d₇を溶媒とし、90MHzにおいて測定した。

IR分析

KBr法により測定した。

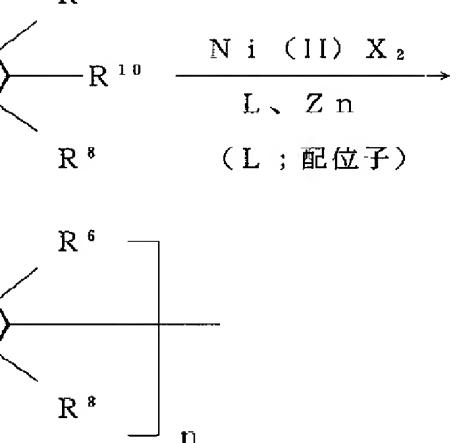
【0030】5%減少温度

TG法により、チッ素雰囲気中、昇温速度10°C/分の条件で測定した。

返し構造単位からなるフェニレン基含有重合体を得る際の反応式の一例は、下記のとおりである。なお、この反応式中、nは繰り返し構造単位数を示す。

【0025】

【化5】



ガラス転移温度

DSC法により、昇温速度20°C/分で測定した。

塗膜性

重合体を所定の溶剤に溶かし、ガラス基板にスピンドル法により塗布したのち、所定の条件で焼成し、目視により外観を観察した。

比誘電率

SUS基板に、上記と同様の方法で、重合体の塗膜を形成させたのち、マスク蒸着により金電極を形成させ、比誘電率測定用サンプルとした。このサンプルの静電容量をLCRメーターにより測定し、下記の式から、比誘電率を求めた。

$$\epsilon = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S$$

ここで、 ϵ は比誘電率、Cは静電容量、 ϵ_0 は真空中の誘電率、Sは上部電極面積である。

【0031】実施例1

アルゴンガス導入管および温度計を備えた内容積500mlの三つ口フラスコに、ヨウ化ナトリウム7.5g、無水塩化ニッケル1.3g、トリフェニルホスフィン15.7g、酢酸により活性化させた亜鉛末45.8g、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロブロバン49.2gを加え、24時間、真空中で乾燥したのち、三つ口フラスコ内をアルゴンガスで充填した。引き続き、乾燥N, N-ジメチルアセトアミド150mlを添加し、70°Cでアルゴン気流下に攪拌したところ、反応液が褐色となった。そのまま、70°Cで20時間反応させたのち、反応液を36%塩酸500mlおよびメタノール2,000ml混合液中に注ぎ、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を、クロロホルム中に加えて懸濁させ、2規定塩酸水溶液で抽出を行つ

たのち、クロロホルム層をメタノールに注ぎ、沈殿を回収、乾燥したところ、重量平均分子量31,200、数平均分子量15,800の白色粉末状重合体17gを得た。

【0032】得られた重合体の¹H-NMRスペクトルを図1に、IRスペクトルを図2に示す。この重合体の、5%減少温度は508°C、ガラス転移温度は249°Cであった。また、得られた重合体20部をシクロヘキサン80部に溶解させ、スピンドル法によりガラス基板に塗布し、80°C、120°C、160°C、200°Cでそれぞれ30分間ずつ焼成し、均一な塗膜を得た。得られた塗膜は、無色透明であった。さらに、比誘電率を測定したところ、2.4(1MHz)であった。

【0033】実施例2

アルゴンガス導入管および温度計を備えた内容積500m1の三つ口フラスコに、ヨウ化ナトリウム7.5g、無水塩化ニッケル1.3g、トリフェニルホスフィン15.7g、酢酸により活性化させた亜鉛末45.8g、9.9-ビス(メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン50.7gを加え、24時間、真空中で乾燥したのち、三つ口フラスコ内をアルゴンガスで充填した。引き続き、乾燥N₂、N-ジメチルアセトアミド150m1を添加し、70°Cでアルゴン気流下に攪拌したところ、反応液が褐色となった。そのまま、70°Cで20時間反応させたのち、反応液を36%塩酸500m1およびメタノール2,000m1混合液中に注ぎ、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を、クロロホルム中に加えて懸濁させ、2規定塩酸水溶液で抽出を行ったのち、クロロホルム層をメタノールに注ぎ、沈殿を回収、乾燥したところ、重量平均分子量21,800、数平均分子量10,100の白色粉末状重合体19gを得た。

【0034】得られた重合体のIRスペクトルを図3に示す。この重合体の5%減少温度は576°Cであり、ガラス転移温度を測定したところ、350°Cまで観測されなかった。また、得られた重合体20部を1-メチル-2-ピロリドン80部に溶解させ、スピンドル法によりガラス基板に塗布し、80°C、120°C、160°C、200°Cでそれぞれ30分間ずつ焼成し、均一な塗膜を得た。得られた塗膜は、無色透明であった。さらに、比誘電率を測定したところ、2.4(1MHz)であった。

【0035】実施例3

モノマーを、9,9-ビス(メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン50.7gの代わりに、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン50.5gに、また溶媒を、N,N-ジメチルアセトアミドの代わりに、1-メチル-2-ピロリドンを使用した以外は、実施例1と同様の方法で重合し、重量平均分子量19,200、数平均分子量9,800の白色粉末状重合体20gを得た。得られた重合体のIRスペクトル

を図4に示す。この重合体の、5%減少温度は546°C、ガラス転移温度は245°Cであった。また、得られた重合体20部を1-メチル-2-ピロリドン80部に溶解させ、スピンドル法によりガラス基板に塗布し、80°C、120°C、160°C、200°Cでそれぞれ30分間ずつ焼成し、均一な塗膜を得た。得られた塗膜は、無色透明であった。さらに、比誘電率を測定したところ、2.4(1MHz)であった。

【0036】実施例4

モノマーを、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン50gに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合し、重量平均分子量16,600の白色粉末状重合体20gを得た。得られた重合体の¹H-NMRスペクトルを図5に、IRスペクトルを図6に示す。この重合体の、5%減少温度は511°C、ガラス転移温度は266°Cであった。また、得られた重合体25部をプロピレンジコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート75部に溶解させ、スピンドル法によりガラス基板に塗布し、80°C、120°C、160°Cでそれぞれ30分間ずつ焼成し、均一な塗膜を得た。得られた塗膜は、無色透明であった。さらに、比誘電率を測定したところ、2.3(1MHz)であった。

【0037】実施例5

モノマーを、ビス(3-フルオロ-4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン54.4gに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合し、重量平均分子量9,600の白色粉末状重合体を得た。得られた重合体の¹H-NMRスペクトルを図7に、IRスペクトルを図8に示す。この重合体の、5%減少温度は549°C、ガラス転移温度は234°Cであった。また、得られた重合体25部をシクロヘキサン80部に溶解させ、スピンドル法によりガラス基板に塗布し、80°C、120°C、160°Cでそれぞれ30分間ずつ焼成し、均一な塗膜を得た。得られた塗膜は、無色透明であった。さらに、比誘電率を測定したところ、2.4(1MHz)であった。

【0038】

【発明の効果】本発明のフェニレン基含有重合体は、耐熱性、低誘電性および透明性に優れ、有機溶剤に可溶性であることから、加工が容易であり、電子材料、光学材料として幅広い用途に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた重合体の¹H-NMRチャートである。

【図2】実施例1で得られた重合体のIRチャートである。

【図3】実施例2で得られた重合体のIRチャートである。

【図4】実施例3で得られた重合体のIRチャートである。

【図5】実施例4で得られた重合体の¹H-NMRチャートである。

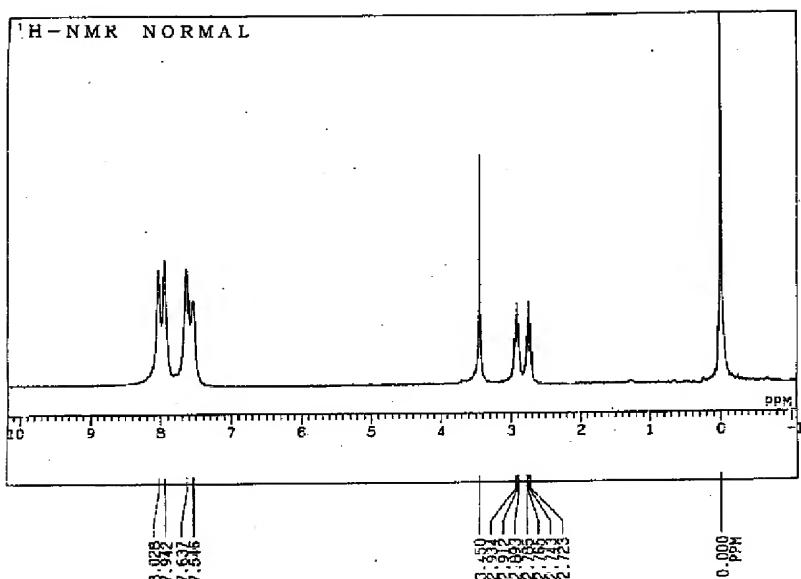
【図6】実施例4で得られた重合体のIRチャートである。

る。

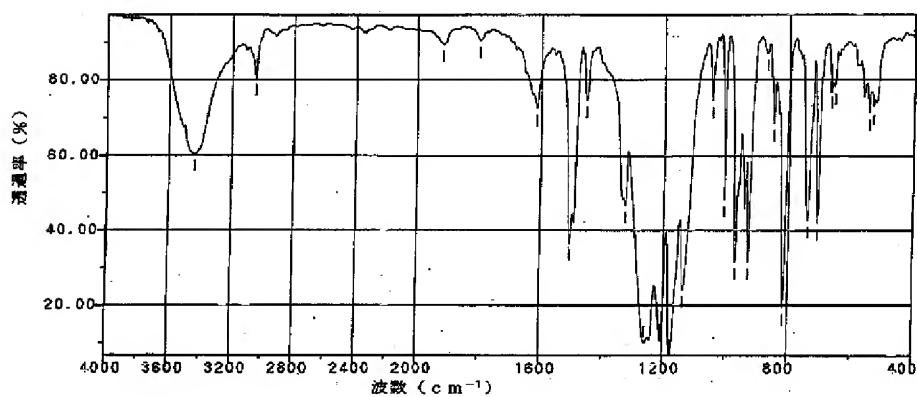
【図7】実施例5で得られた重合体の¹H-NMRチャートである。

【図8】実施例5で得られた重合体のIRチャートである。

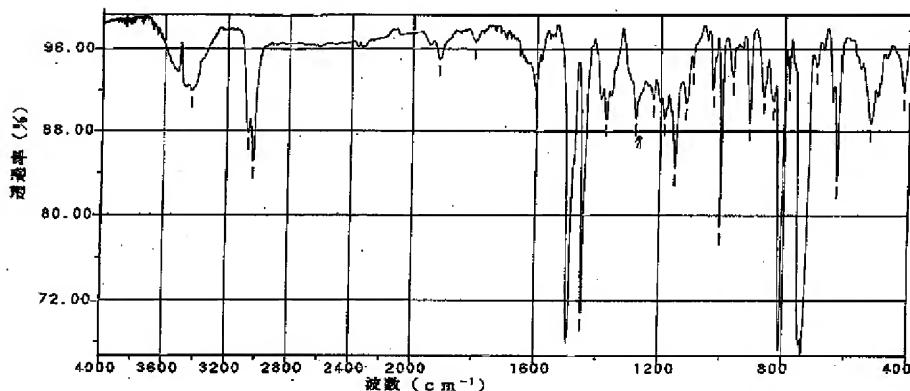
【図1】



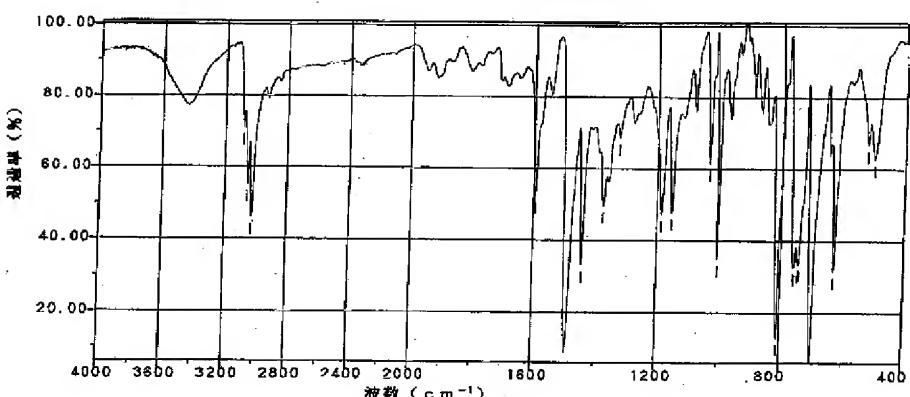
【図2】



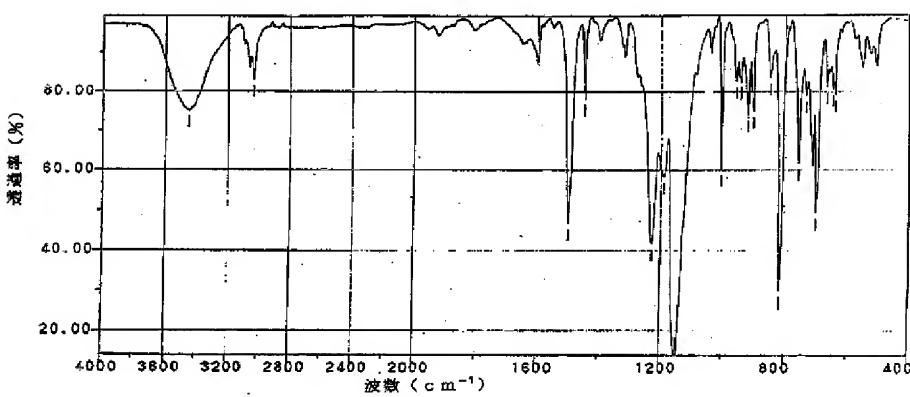
【図3】



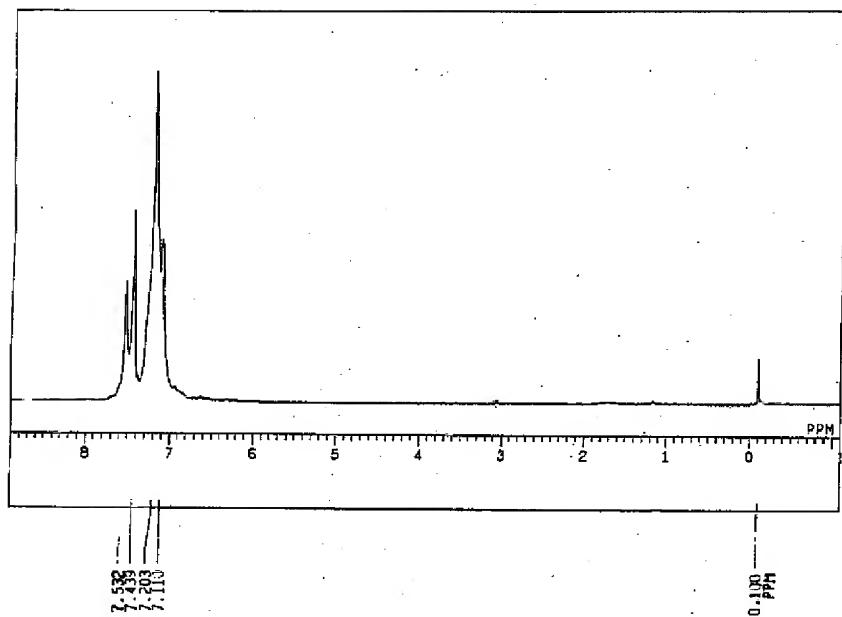
【図4】



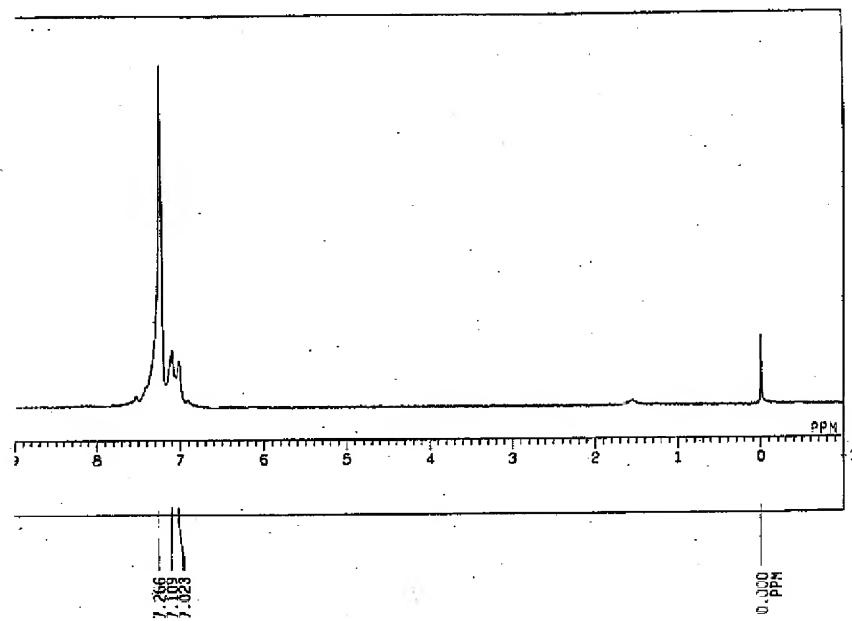
【図6】



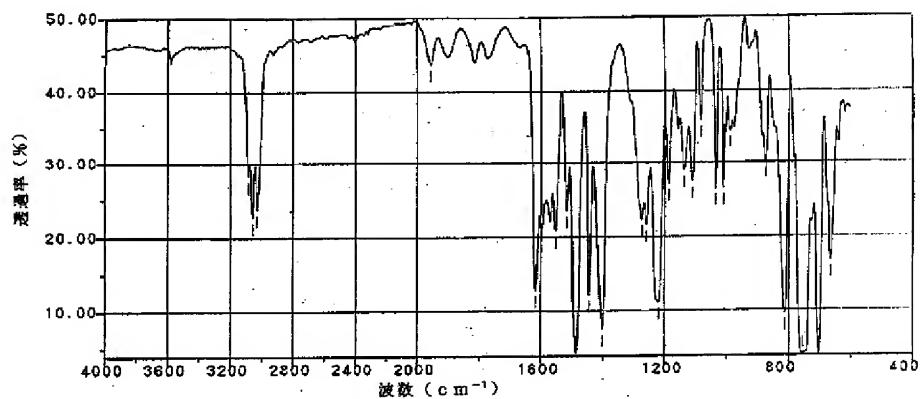
【図5】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 後藤 幸平
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内